

MODULARIO
104-101



Mod. C.E. - 14.7

10/07/2001

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

Invenzione Industriale

N. MI2001/A.000287

Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

Roma, II.....0.9 NOV. 2001

IL DIRIGENTE

Ing. Giorgio ROMANI

I, ROSARIA CALDERARO

domiciled c/o SAMA PATENTS - Via G.B. Morgagni 2 - MILANO,
Italy, do hereby solemnly and sincerely declare:

1. THAT, I am thoroughly familiar with both the English and Italian languages, and
2. THAT the attached translation is a true translation into the English language of the certified copy of documents filed in the Italian Patent Office on February 13, 2001 (No. MI2001 A 000287)

in the name of AUSIMONT S.p.A.

I further declare that all statements made herein of my knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the U.S. patent application or any patent issued therefrom.

R. Calderaro

Ministry of the Productive Activities
General Direction for the Productive Development
and the Competitiveness
Patents and Trademarks Italian Office
Office G2

Authentication of a copy of documents referring to the application for a patent of the industrial invention No.

MI2001 A 000287

It is hereby declared that the attached document is the true copy of the original document filed together with the above mentioned application for a patent, the data of which result from the enclosed filing minutiae.

Rome, NOV. 09, 2001

Signed for the Director
of the Department
Eng. Giorgio ROMANI

S E A L

TO THE MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT
CENTRAL PATENT OFFICE - ROME
APPLICATION FOR INDUSTRIAL PATENT

AF 2362/031

A. APPLICANT (I)

1) Surname, name/company, type AUSIMONT S.p.A.
town, (prov.)/country MILANO identification code 00000009297390159
2) Surname, name/company, type
town, (prov.)/country

B. REPRESENTATIVE:

Surname name SAMA DANIELE representative's code prof.ref.no.
Name of patent agency SAMA PATENTS tax code no. 0000010441370151
address Via G.B. Morgagni no. 2 town MILANO post code 20129 (prov.) MI

C. ELECTIVE DOMICILE:

name address no. town post code (prov.)

D. TITLE:

proposed class (sector/sector): "A PROCESS TO OBTAIN CFC 113a FROM CFC 113"

E. DESIGNATED INVENTORS:

Surname, name
1) CUZZATO PAOLO 2)
2) BRAGANTE LETANZIO 3)
4)

F. PRIORITY:

priority code country type number date
1) 2)

G. AUTHORIZED CULTURE CENTRE FOR MICROBIOLOGICAL PROCESSES name:

H. SPECIAL NOTES:

DOCUMENTATION ATTACHED:

1) 2 RES/YES no 13 description with abstract and claims
2) RES/YES no drawing figures
3) 1 RES/YES/NO power of attorney /reference to general power MI97A 001767
4) 1 RES/YES/NO designation of inventor
5) RES/YES/NO no documents of ownership with Italian translations
6) RES/YES/NO authorisation
7) RES/YES/NO complete name of applicant
8) receipt for payment of lire 365.000= date
Certified copy of this document required? YES/NO YES

COMPILED ON 13/02/2001 THE APPLICANT(S) p. AUSIMONT S.p.A.
CONTINUATION YES/NO NO SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

C.C.I.A.A. MILANO code 15
PROVINCIAL DEPT. IND. COMM. HANICRAFT OF MILANO
STATEMENT OF FILING: APPLICATION NO MI2001A 000287 Reg. A
Nineteen hundred and 2001 day 13 of the month of FEBRUARY
The above-mentioned applicant(s) has/have presented to me, the undersigned, this application consisting of 100 additional pages for the
granting of the above-mentioned patent.

I. NOTES OF THE DELEGATE

THE DELEGATE

Official
stamp

THE REGISTRAR
M. CORTONESI

A PROCESS TO OBTAIN CFC 113a FROM CFC 113

ABSTRACT

A process in gaseous phase to obtain CFC 113a starting from CFC 113, wherein CFC 113, optionally diluted with a gas inert under the reaction conditions, is let flow on a catalyst formed by aluminum fluoride.

Description of the industrial invention in the name of:
AUSIMONT S.p.A., of italian nationality, with head office in
Milano, Piazzetta Maurilio Bossi, 3.

* * * * *

The present invention relates to a process which uses 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$ (CFC-113 or symmetric isomer of 113) to obtain 1,1,1-trichloro-2,2,2-trifluoroethane CCl_3-CF_3 (CFC 113a or asymmetric isomer of 113) with very high conversions.

It is well known that CFC-113 is a compound whose use is regulated by the Montreal Protocol and therefore its dispersion in the environment is banned. It is known that for eliminating CFC 113, efficient and not dangerous for the environment methods are to be available. The simplest way for its disposal is generally the combustion. However it is to be made in special ovens able to resist the corrosive action of its decomposition products, in particular HF and HCl and besides equipped with disposal systems of said acids. Said process has therefore the drawback to require expensive plants without obtaining any economic advantage.

A method is therefore desirable which allows the reuse of 113, for example by its isomerization to CFC 113a.

CFC-113a is indeed a product of industrial interest and it is used to prepare various compounds, such as for example

trifluoroacetic acid and its derivatives, or halogenated hydrocarbons having 4 carbon atoms, or compounds having an insecticidal activity such as cyhalotrin and tefluthrin etc.

In the prior art processes for the synthesis of CFC 113a starting from CFC 113 are described. USP 5,414,164 describes the synthesis of CFC 113a by chlorination of a compound derivative of trifluoroethane of formula $\text{CF}_3\text{-CH}_x\text{Cl}_y$, wherein x is an integer in the range 1-3 and y = 3-x. In this patent it is stated that the isomerization of CFC 113 to CFC 113a by the methods known in the prior art is not industrially feasible, since the conversions and the selectivity are very low and the products are difficult to be separated and undesired by-products form. In fact the separation of CFC 113a from CFC 113 has not yet been solved in the prior art since it is extremely difficult.

In USP 5,672,785 it is described the synthesis of CFC 114a, 1,1,1,2-tetrafluoro-2,2-dichloroethane $\text{CF}_3\text{-CFCl}_2$, starting from CFC 113 which is initially subjected to isomerization and disproportionation at a temperature in the range 50°-550°C, in the presence of oxygen or chlorine, using as catalyst an halide or an oxide containing at least a metal selected from Al, Cr, Fe, Ni, Co or from alkaline-earth metals. As examples of halides, AlCl_3 and CrCl_3 are in particular mentioned. The reaction, which can take place both

in liquid and in gaseous phase, leads to obtain a mixture comprising CFC 113, CFC 113a, CFC 114 and CFC 114a, which according to the process described in the patent is not isolated but directly reacted with HF to give the final product. From the Tables of the Examples of this patent we deduce that the conversion of the isomerization reaction is not satisfactory, and that in the final gas mixture, together with CFC 114a, there are significant amounts of CFC 113. If one wanted to separate 113a from 113 from this mixture, one would meet the above mentioned problems.

Patent USP 5,679,613 describes a process to prepare compounds of formula $\text{CF}_3\text{-CCl}_2\text{X}$ wherein X = Cl, F, and therefore also CFC 113a (X = Cl), starting from CFC 113 in the presence of AlCl_3 activated by a metal halide selected from AlCl_3 , FeCl_3 or by a salt of formula $\text{NaF}\cdot\text{nHF}$ (with n in the range 0-2) or AgCl and FeCl_3 . According to this patent (see the Examples) in the reactor together with the starting compound, AlCl_3 and the metal salt are added and the catalyst is activated by mixing the substances at a temperature in the range 10°-30°C for a time ranging from 1 to 10 hours. The ratio between the weight of the catalyst and of CFC 113 ranges from about 10% to about 90%. When the activation phase is ended, the heterogeneous liquid mixture is heated to 70°-95°C to convert CFC 113 into CFC 113a. The

Examples show that in the process of the patent the CFC 113 conversion is high but that amounts of by-products form in the range from about 8% to about 15%. At the end of the reaction the mixture of the reactants with the products is evaporated which are separated and isolated by distillation, and the catalyst, which can be reused, is recovered. This process has the drawback that it can be carried out only in a discontinuous way. Another drawback is that to use a high ratio between the weight of catalyst and of CFC 113. Besides the separation of the reactants and the catalyst recovery are difficult.

The need was therefore felt of a process to obtain CFC 113a starting from CFC 113 feasible in a continuous way, with substantially quantitative conversions, considering, as regards the catalyst, the use thereof in reduced amounts, an easy separation from the reaction products and its complete recovery after the use, said process having besides the characteristic to obtain CFC 113a from the reaction mixture without having to carry out the separation from 113, which, as said, represents the drawback of the processes of the prior art.

It has been unexpectedly and surprisingly found by the Applicant that the above mentioned technical problem can be solved by the process described herein.

An object of the present invention is a process in gaseous phase to obtain CFC 113a starting from CFC 113, wherein CFC 113 in gaseous phase, optionally diluted with a gas inert under the reaction conditions, is let flow on a catalyst formed by aluminum fluoride in a fixed or fluidized bed.

Optionally in the process of the invention CFC 113 can be used in admixture with CFC 113a.

Small amounts of other CFCs can be present, generally in a total percentage not higher than 1%.

The preparation on an industrial scale of the aluminum fluoride is carried out by fluorination of the aluminum oxide (alumina) with anhydrous hydrofluoric acid (HF). The introduced fluorine amount generally corresponds to 95% or more.

The alumina fluorination with anhydrous HF to obtain AlF_3 is well known in the prior art and it is for example described in patent FR 1,383,927. The aluminum fluoride obtained according to this patent is mainly formed by gamma phase.

Preferably the starting alumina is under a hydrated form and has the crystalline structure of the bohemite or the pseudobohemite.

Optionally the alumina can contain silicon oxide (silica)

in an amount in the range 1-10% by weight.

Said aluminas are commercially available for example with the trademarks Condea Siral® and Condea Pural® (without silica).

As fluorinating agent to obtain AlF₃ anhydrous hydrofluoric acid is used.

If in the process of the invention the catalyst in fluidized bed is used, as crude material to prepare the catalyst, an alumina having a suitable granulometry for this use is employed.

The AlF₃ preparation starting from alumina containing silicon oxide is described in patent application EP 879,790 in the name of the Applicant.

The fed CFC 113 amount, expressed as weight ratio between CFC 113/(catalyst x hour), is in the range 0.5-1.5.

The reactant can be fed at the pure state or diluted with a gas inert under the reaction conditions, for example helium or nitrogen.

The reaction temperature is in the range 50°C-280°C, preferably 100°C-200°C, still more preferably 100°C-160°C.

The pressure is not critical and it is possible to operate at pressures comprised between the atmospheric one and up to 10 bar (10⁶ Pa).

By using the process according to the present invention,

variable amounts of the following by-products are formed: dichlorotetrafluoroethane (CFC 114 and CFC 114a), CFC 115 (monochloropentafluoroethane), CFC 111 (pentachloro-monofluoroethane) and tetrachlorodifluoroethane (CFC 112 and CFC 112a).

The separation of these by-products from CFC 113a is simple, since they have very different boiling points. Besides, these compounds can be used as intermediates in synthesis processes.

The obtained CFC 113a has a high purity degree since the residual CFC 113 is lower than 1% based on CFC 113a + CFC 113 present in the reacted mixture, and it is lower than or equal to 0.9% in the preferred temperature range from 100°C to 160°C. Some Examples follow with illustrative purposes but not limitative of the present invention.

EXAMPLES

In the Examples the used catalyst is formed by aluminum fluoride obtained by fluorination of a hydrated alumina under the form of bohemite containing 1.5% by weight of silica, calculated on the anhydrous product, commercialized by the firm Condea Chemie with the trademark SIRAL® 1,5.

The catalyst preparation is carried out as described in Example 1 of the European patent application No. 879,790 in the name of the Applicant.

370 g of said alumina are transferred into an Inconel

600[®] tubular reactor having a 50 mm diameter, equipped with electric heating and of a porous septum at the base. The alumina is fluorinated at the temperature of 360°C for 30 hours using an air/HF mixture. Under stationary conditions the mixture composition is formed by 0.85 moles/h of HF and by 4 moles/h of air.

At the end the reactor is cooled in an air flow. About 510 g of AlF₃ are recovered having the following properties: surface area (SA) = 34.5 m²/g; pore volume Pv = 0.26 cm³/g, crystalline structure: γ-AlF₃ with impurities of α-AlF₃.

3.26 g of catalyst are transferred in an Inconel[®]600 tubular reactor and shortly fluorinated with anhydrous HF at 300°C to remove possible traces of absorbed water. The reactor is then brought to the working temperature in a helium flow and then, maintaining the flow of the inert gas, the desired amount of CFC-113 is fed, having a titre of 99.5% by moles, the remaining part being formed by CFC-114. The CFC 113 has an isomeric purity higher than 99%, therefore it contains less than 1% of CFC 113a.

EXAMPLE 1

A mixture formed by about 28 ml/min of helium and 4 ml/min of CFC 113 is fed to the reactor at the temperature of 107°C.

The gases flowing out from the reactor are washed with

water to remove possible traces of acidity, dried and analyzed by GLC using a thermoconductivity detector.

In Table 1 the percentages by weight are reported of the components of the mixture of the reacted gases, the ratio between 113 and 113 + 113a in the final mixture, and the selectivity (ratio between 113 + 113a in the reacted mixture and the fed 113 (mixture of isomers)).

In the Table, by CFC 114, the mixture of $C_2Cl_2F_4$ isomers, by CFC 112, the mixture of $C_2Cl_4F_2$ isomers and by "Others" the minor components, mainly CFC 111 and CFC 115, is indicated.

From the data of the Table it appears that the conversion of CFC 113 is very high, since the residual non isomerized CFC 113 is equal to 0.76% by weight of the gaseous mixture and it is equal to 0.9% of the sum (CFC 113a + residual CFC 113). The selectivity is 82.5%.

EXAMPLE 2

One proceeds as in Example 1 but at the reaction temperature of 118°C.

From the data in the Table it is shown that the conversion of CFC 113 is very high, since the residual non isomerized CFC 113 is in an amount equal to 0.36% by weight of the gaseous mixture and to 0.4% of the sum (residual CFC 113 + CFC 113a). The selectivity is 85%.

EXAMPLE 3

One proceeds as in Example 1 but at the reaction temperature of 131°C.

From the data in the Table it is shown that the conversion of CFC 113 is very high, since the residual non isomerized CFC 113 is in an amount equal to 0.35% by weight of the gaseous mixture and to 0.4% of the sum (residual CFC 113 + CFC 113a). The selectivity is 85.1%.

EXAMPLE 4

One proceeds as in Example 1 but at the reaction temperature of 153°C.

From the data in the Table it appears that the conversion of CFC 113 is very high, since the residual non isomerized CFC 113 is in an amount equal to 0.59% by weight of the gaseous mixture and to 0.7% of the sum (residual 113 + 113a). The selectivity is 83.1%.

EXAMPLE 5

One proceeds as in Example 1 but at the reaction temperature of 183°C.

From the data in the Table it appears that the conversion of CFC 113 is very high, since the residual non isomerized 113 is in an amount equal to 0.97% by weight of the gaseous mixture and to 1.2% of the sum (residual 113 + 113a). The selectivity is 78.7%.

Comments to the Table

With the flow-rates of reacting gases used in the Examples, there is an optimal temperature range between 100° and 160°C. Over 160°C the selectivity decreases, even if it keeps on acceptable values; under 100°C the fraction of unconverted 113 increases.

TABLE 1

% by weight of the components of the reacted gaseous mixture and % CFC 113a/CFC 113 + CFC 113a, selectivity of the reaction at the temperatures of 107°C, 118°C, 131°C, 153°C and 183°C.

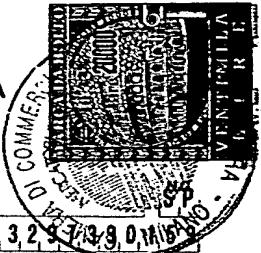
	107°C (Ex. 1)	118°C (Ex. 2)	131°C (Ex. 3)	153°C (Ex. 4)	183°C (Ex. 5)
CFC 114	10.14	9.01	8.76	9.91	11.72
CFC 113	0.76	0.36	0.35	0.59	0.97
CFC 113a	81.75	84.67	84.73	82.53	77.73
CFC 112	5.84	4.52	4.01	4.66	5.63
Others	1.52	1.44	2.15	2.31	3.95
1113/1113+113a	0.9	0.4	0.4	0.7	0.97
Selectivity	82.5	85.0	85.1	83.1	78.7

CLAIMS

1. A process in gaseous phase to obtain CFC 113a starting from CFC 113, wherein CFC 113, optionally diluted with a gas inert under the reaction conditions, is let flow on a catalyst formed by aluminum fluoride in a fixed or fluidized bed.
2. A process according to claim 1 wherein CFC 113 is used in admixture with CFC 113a.
3. A process according to claims 1-2 wherein the fed CFC 113 amount, expressed as weight ratio between CFC 113/(catalyst x hour), is in the range 0.5-1.5.
4. A process according to claims 1-3 wherein the reaction temperature is in the range 50°C-280°C, preferably 100°C-200°C, still more preferably 100°C-160°C.

AF 2362/031

MODULO A



AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione AUSIMONT S.p.A.Residenza MILANOcodice 0 0 0 0 0 3 2 3 7 3 9 0 1 1 6 02) Denominazione Residenza codice

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome e nome SAMA DANIELEcod. fiscale 0 0 0 0 1 0 4 4 1 3 7 0 1 5 1denominazione studio di appartenenza SAMA PATENTSvia G.B. MORGAGNIn. 12 città MILANOcap 2 0 1 2 9 (prov) M IC. DOMICILIO ELETTIVO destinatario via n. città cap (prov)

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) gruppo/sottogruppo "PROCEDIMENTO PER OTTENERE CFC 113a DA CFC 113"ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI NO SE ISTANZA: DATA / / N° PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI cognome nome

1) CUZZATO PAOLO3)

cognome nome

2) BRAGANTE LETANZIO4)

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione tipo di priorità numero di domanda data di deposito

allegato S/R

SCIOLGIMENTO RISERVE

1) Data N° Protocollo 2) G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI



DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

- Doc. 1) 2 PROV n. pag. 1 3 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
 Doc. 2) PROV n. tav. disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
 Doc. 3) 1 RIS lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale MI 97 A 001767
 Doc. 4) 1 RIS designazione inventore
 Doc. 5) RIS documenti di priorità con traduzione in italiano
 Doc. 6) RIS autorizzazione o atto di cessione
 Doc. 7) nominativo completo del richiedente

SCIOLGIMENTO RISERVE

Data N° Protocollo 8) attestati di versamento, totale lire TRECENTOSESSANTACINQUEMILA=

obbligatorio

COMPILATO IL 13 02 2001 FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I) p. AUSIMONT S.p.A.CONTINUA SU/NO 0 SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SU/NO SC.C.I.A.A.
UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. 87

MILANO

15

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA MI2001A 000287

Reg. A

FEBBRAIO

L'anno millecentocinquanta 2001, il giorno 10

TREDICI

del mese di 00il (I) richiedente (I) sopraindicato (I) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 0 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopriportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIO ROGANTE

DOPPIO SPATTO




L'UFFICIALE ROGANTE
M. CORTONESI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE E DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

M12001A0002387

REG. A

DATA DI DEPOSITO

11/02/2001 AF 2362/031

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

11/11/11

D. TITOLO

"PROCEDIMENTO PER OTTENERE CFC 113a DA CFC 113"

L. RIASSUNTO

PROCEDIMENTO IN FASE GAS PER OTTENERE CFC 113a PARTENDO DA CFC 113, IN CUI CFC 113, OPZIONALMENTE DILUITO CON UN GAS INERTE NELLE CONDIZIONI DI REAZIONE, VIENE FATTO PASSARE SU UN CATALIZZATORE COSTITUITO DA FLUORURO DI ALLUMINIO.

M. DISEGNO



51

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,
Piazzetta Maurilio Bossi, 3.

MI 2001 A 000287

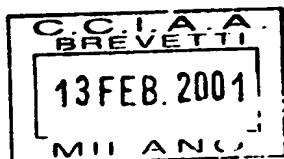
* * * * *

La presente invenzione riguarda un procedimento che impiega 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$ (CFC-113 o isomero simmetrico del 113) per ottenere 1,1,1-tricloro-2,2,2-trifluoroetano CCl_3-CF_3 (CFC 113a o isomero asimmetrico del 113) con conversioni elevatissime.

E' ben noto che il CFC-113 è un composto il cui utilizzo è regolato dal Protocollo di Montreal e pertanto ne è vietata la dispersione nell'ambiente. Per eliminare CFC 113 è noto che occorre disporre di metodi efficienti e non dannosi per l'ambiente. Il modo più semplice per la sua eliminazione è in genere la combustione. Tuttavia questa va effettuata in forni speciali in grado di resistere all'azione corrosiva dei suoi prodotti di decomposizione, in particolare HF e HCl e inoltre dotati di sistemi di abbattimento di detti acidi. Questo procedimento ha pertanto lo svantaggio di richiedere impianti costosi senza realizzare alcun vantaggio economico.

E' quindi desiderabile un metodo che permetta il riutilizzo del 113, per esempio mediante la sua isomerizzazione a CFC 113a.

Il CFC-113a infatti è un prodotto di interesse industriale ed è utilizzato per preparare diversi composti, come ad



esempio l'acido trifluoroacetico e i suoi derivati, oppure idrocarburi allogenati a 4 atomi di carbonio, o composti ad attività insetticida come cyhalotrin e tefluthrin ecc.

Nell'arte nota sono descritti procedimenti per la sintesi di CFC 113a partendo da CFC 113. Il brevetto US 5.414.164 descrive la sintesi di CFC 113a per clorurazione di un composto derivato del trifluoroetano di formula $\text{CF}_3\text{-CH}_x\text{Cl}_y$, dove x è un intero compreso tra 1 e 3 e y = 3-x. In questo brevetto si afferma che l'isomerizzazione di CFC 113 a CFC 113a con i metodi noti nell'arte non è praticabile industrialmente, in quanto le conversioni e la selettività sono molto basse e i prodotti sono difficili da separare e si formano sottoprodoti indesiderati. Infatti la separazione di CFC 113a da CFC 113 non è stata ancora risolta nell'arte nota in quanto è estremamente difficile.

Nel brevetto USP 5.672.785 si descrive la sintesi di CFC 114a, 1,1,1,2-tetrafluoro-2,2-dicloroetano $\text{CF}_3\text{-CFCl}_2$, partendo da CFC 113 che viene inizialmente sottoposto a isomerizzazione e disproporzionamento a una temperatura compresa tra 50 e 550°C, in presenza di ossigeno o cloro, utilizzando come catalizzatore un alogenuro o un ossido contenente almeno un metallo scelto tra Al, Cr, Fe, Ni, Co o tra i metalli alcalino terrosi. Come esempi di alogenuri vengono citati in particolare AlCl_3 e CrCl_3 . La reazione, che può avvenire sia in fase liquida che in fase gas, porta all'ottenimento di una miscela

comprendente CFC 113, CFC 113a, CFC 114 e CFC 114a, che secondo il procedimento descritto nel brevetto non viene isolata ma fatta reagire direttamente con HF a dare il prodotto finale. Dalle Tabelle degli esempi di questo brevetto si desume che la conversione della reazione di isomerizzazione non è soddisfacente, e nella miscela finale dei gas, accanto a CFC 114a, vi sono quantità rilevanti di CFC 113. Se si volesse separare il 113a dal 113 da questa miscela si incontrerebbero i problemi indicati sopra.

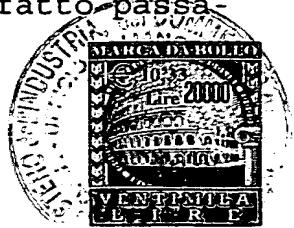
Il brevetto USP 5.679.613 descrive un procedimento per preparare composti di formula $\text{CF}_3\text{-CCl}_2\text{X}$ in cui X = Cl, F, e quindi anche CFC 113a (X = Cl), partendo da CFC 113 in presenza di AlCl_3 , attivato con un alogenuro metallico scelto tra AlCl_3 , FeCl_3 , o con un sale di formula $\text{NaF}.\text{nHF}$ (con n compreso tra 0 e 2) oppure AgCl e FeCl_3 . Secondo questo brevetto (si vedano gli esempi) nel reattore assieme al composto di partenza si aggiungono AlCl_3 , e il sale metallico e il catalizzatore viene attivato miscelando le sostanze a una temperatura compresa tra 10 e 30°C per un tempo variabile da 1 a 10 ore. Il rapporto tra il peso del catalizzatore e di CFC 113 varia da circa 10% a circa 90%. Ultimata la fase di attivazione, la miscela liquida eterogenea viene portata a 70-95°C per convertire CFC 113 a CFC 113a. Gli esempi illustrano che nel procedimento del brevetto la conversione di CFC 113 è elevata ma si formano quantità di sottoprodotto comprese tra circa 8% e 15%.

Alla fine della reazione si evapora la miscela dei reagenti con i prodotti, che vengono separati ed isolati per distillazione, e si recupera il catalizzatore che può essere riutilizzato. Questo procedimento ha lo svantaggio che può essere realizzato solo in discontinuo. Un altro svantaggio è quello di utilizzare un rapporto elevato tra il peso di catalizzatore e di CFC 113. Inoltre la separazione dei reagenti ed il recupero del catalizzatore sono laboriosi.

Era quindi sentita l'esigenza di un processo per ottenere CFC 113a partendo da CFC 113 che fosse realizzabile in continuo, con conversioni sostanzialmente quantitative, che per quanto riguarda il catalizzatore ne prevedesse l'impiego in quantità ridotte, una facile separazione dai prodotti di reazione ed il suo recupero integrale dopo l'utilizzo, detto processo avente inoltre la caratteristica di ottenere il CFC 113a dalla miscela di reazione senza dover ricorrere alla separazione dal 113, che come detto, rappresenta l'inconveniente dei processi dell'arte nota.

E' stato inaspettatamente e sorprendentemente trovato dalla Richiedente che il suddetto problema tecnico può essere risolto con il procedimento qui descritto.

Costituisce un oggetto della presente invenzione un procedimento in fase gas per ottenere CFC 113a partendo da CFC 113, in cui CFC 113 in fase gassosa, optionalmente diluito con un gas inerte nelle condizioni di reazione, viene fatto passare



re su un catalizzatore costituito da fluoruro di alluminio in letto fisso o fluido.

Opzionalmente nel processo dell'invenzione può essere utilizzato CFC 113 in miscela con CFC 113a.

Piccole quantità di altri CFC possono essere presenti, generalmente in percentuale totale non superiore a 1%.

La preparazione su scala industriale del fluoruro d'alluminio viene effettuata per fluorurazione dell'ossido di alluminio (allumina) con acido fluoridrico anidro (HF). La quantità di fluoro introdotta in genere corrisponde al 95% o più.

La fluorurazione dell'allumina con HF anidro per ottenere AlF_3 , è ben nota all'arte ed è descritta per esempio nel brevetto FR 1.383.927. Il fluoruro di alluminio che si ottiene secondo questo brevetto è costituito prevalentemente da fase gamma.

Preferibilmente l'allumina di partenza è in forma idrata ed ha la struttura cristallina della bohemite o della pseudo-bohemite.

Opzionalmente l'allumina può contenere ossido di silicio (silice) in quantità compresa tra 1 e 10% in peso.

Dette allumine sono disponibili in commercio ad esempio con i marchi Condea Siral® e Condea Pural® (senza silice).

Come agente fluorurante per ottenere AlF_3 , si usa acido fluoridrico anidro.

Se si impiega nel processo dell'invenzione il catalizza-

tore in letto fluido come materia prima per preparare il catalizzatore si usa una allumina avente granulometria adatta per questo utilizzo.

La preparazione di AlF₃, partendo da allumina contenente ossido di silicio è descritta nella domanda di brevetto EP 879.790 a nome della Richiedente.

La quantità di CFC 113 che viene alimentata, espressa come rapporto ponderale tra CFC 113/(catalizzatore x ora), è compresa tra 0,5 e 1,5.

Il reagente può essere alimentato allo stato puro oppure diluito con un gas inerte nelle condizioni di reazione, ad esempio elio od azoto.

La temperatura di reazione è compresa tra 50°C e 280°C, preferibilmente tra 100°C e 200°C, ancor più preferibilmente tra 100°C e 160°C.

La pressione non è critica ed è possibile operare a pressioni comprese tra quella atmosferica fino a 10 bar (10⁶ Pa).

Utilizzando il processo secondo la presente invenzione si formano quantità variabili dei seguenti sottoprodoti: diclorotetrafluoroetano (CFC 114 e CFC 114a), CFC 115 (monocloropentafluoroetano), CFC 111 (pentacloro-monofluoroetano) e tetraclorodifluoroetano (CFC 112 e CFC 112a).

La separazione di questi sottoprodoti dal CFC 113a è semplice, in quanto hanno punti di ebollizione molto diversi. Inoltre, questi composti possono essere utilizzati come inter-

medi in procedimenti di sintesi.

Il CFC 113a che si ottiene ha un elevato grado di purezza in quanto il CFC 113 residuo è inferiore a 1% sul CFC 113a + CFC 113 presenti nella miscela reagita, ed è inferiore o uguale a 0,9% nell'intervallo di temperatura preferito da 100°C a 160°C.

Seguono alcuni esempi a scopo illustrativo ma non limitativo della presente invenzione.

ESEMPI

Negli esempi il catalizzatore utilizzato è costituito da fluoruro di alluminio ottenuto per fluorurazione di una allumina idrata in forma di bohemite contenente 1,5% in peso di silice, calcolata sull'anidro, commercializzata dalla ditta Condea Chemie con il marchio SIRAL® 1,5.

La preparazione del catalizzatore viene effettuata come descritto nell'esempio 1 della domanda di brevetto Europeo n. 879.790 a nome della Richiedente.

370 g di questa allumina vengono trasferiti in un reattore tubolare Inconel 600° avente diametro da 50 mm, provvisto di riscaldamento elettrico e di un setto poroso alla base. L'allumina viene fluorurata alla temperatura di 360°C per 30 ore utilizzando una miscela aria/HF. In condizioni stazionarie la composizione della miscela è composta da 0,85 moli/h di HF e da 4 moli/h di aria.

Al termine il reattore è raffreddato in un flusso di

aria. Si recuperano circa 510 g di AlF₃, aventi le seguenti caratteristiche: area superficiale (SA) = 34,5 m²/g; volume dei pori V_p = 0,26 cm³/g, struttura cristallina: γ-AlF₃, con impurità da α-AlF₃.

3,26 g di catalizzatore sono trasferiti in un reattore tubolare Inconel 600 e brevemente fluorurati con HF anidro a 300°C per rimuovere eventuali tracce di acqua assorbita. Il reattore viene poi portato alla temperatura di lavoro in un flusso di elio e quindi, mantenendo il flusso del gas inerte, si alimenta la quantità desiderata di CFC-113 avente un titolo del 99,5% in moli, il resto essendo costituito da CFC-114. Il CFC 113 ha una purezza isomerica superiore al 99%, quindi contiene meno di 1% di CFC 113a.

ESEMPIO 1

Si alimenta al reattore, alla temperatura di 107°C una miscela costituita da circa 28 ml/min di elio e 4 ml/min di CFC 113.

I gas in uscita dal reattore vengono lavati in acqua per rimuovere eventuali tracce di acidità, essiccati ed analizzati per GLC utilizzando un rivelatore a termocondutibilità.

In Tabella 1 sono riportati le percentuali in peso dei componenti della miscela dei gas reagiti, il rapporto tra il 113 e 113 + 113a nella miscela finale, e la selettività (rapporto tra 113 + 113a nella miscela reagita e il 113 (miscela di isomeri) alimentato).



Nella tabella con CFC 114 si indica la miscela di isomeri di $C_2Cl_2F_4$, con CFC 112 la miscela di isomeri di $C_2Cl_4F_2$ e con "Altri" i componenti minori, principalmente CFC 111 e CFC 115.

Dai dati della Tabella si ricava che la conversione del CFC 113 è molto elevata, in quanto il CFC 113 residuo non isomerizzato è pari allo 0,76% in peso della miscela gassosa ed è uguale allo 0,9% della somma (CFC 113a + CFC 113 residuo). La selettività è 82,5%.

ESEMPIO 2

Si procede come nell'esempio 1 ma alla temperatura di reazione di 118°C.

Dai dati in Tabella si conclude che la conversione del CFC 113 è molto elevata, in quanto il CFC 113 residuo, non isomerizzato è in quantità pari allo 0,36% in peso della miscela gassosa e allo 0,4% della somma (CFC 113 residuo + CFC 113a). La selettività è 85%.

ESEMPIO 3

Si procede come nell'esempio 1 ma alla temperatura di 131°C.

Dai dati in Tabella si conclude che la conversione del CFC 113 è molto elevata, in quanto il CFC 113 residuo, non isomerizzato è in quantità pari allo 0,35% in peso della miscela gassosa e allo 0,4% della somma (CFC 113 residuo + CFC 113a). La selettività è 85,1%.

ESEMPIO 4

Si procede come nell'esempio 1 ma alla temperatura di 153°C.

Dai dati in Tabella si conclude che la conversione del CFC 113 è molto elevata, in quanto il CFC 113 residuo, non isomerizzato è in quantità pari allo 0,59% in peso della miscela gassosa e allo 0,7% della somma (113 residuo + 113a). La selettività è 83,1%.

ESEMPIO 5

Si procede come nell'esempio 1 ma alla temperatura di reazione di 183°C.

Dai dati in Tabella si conclude che la conversione del CFC 113 è molto elevata, in quanto che il 113 residuo, non isomerizzato è in quantità pari allo 0,97% in peso della miscela gassosa e a 1,2% della somma (113 residuo + 113a). La selettività è 78,7%.

Commenti alla Tabella

Con le portate di gas reagenti che sono state usate negli esempi esiste un intervallo ottimale di temperatura tra 100 e 160°C. Al di sopra di 160°C la selettività diminuisce, pur mantenendosi su valori accettabili; al di sotto di 100°C aumenta la frazione di 113 non convertito.

57

Tabella 1

% in peso dei componenti della miscela gassosa reagita e % CFC 113a/CFC 113 + CFC113a, selettività della reazione alle temperature di 107°C, 118°C, 131°C, 153°C e 183°C.					
	107°C (Es. 1)	118°C (Es. 2)	131°C (Es. 3)	153°C (Es. 4)	183°C (Es. 5)
CFC 114	10,14	9,01	8,76	9,91	11,72
CFC 113	0,76	0,36	0,35	0,59	0,97
CFC 113a	81,75	84,67	84,73	82,53	77,73
CFC 112	5,84	4,52	4,01	4,66	5,63
Altri	1,52	1,44	2,15	2,31	3,95
1113/113+113a	0,9	0,4	0,4	0,7	0,97
Selettività	82,5	85,0	85,1	83,1	78,7

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento in fase gas per ottenere CFC 113a partendo da CFC 113, in cui CFC 113, optionalmente diluito con un gas inerte nelle condizioni di reazione, viene fatto passare su un catalizzatore costituito da fluoruro di alluminio in letto fisso o fluido.
2. Procedimento secondo la rivendicazione 1 in cui si utilizza CFC 113 in miscela con CFC 113a.
3. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-2 in cui la quantità di CFC 113 che viene alimentata, espressa come rapporto ponderale tra CFC 113/(catalizzatore x ora), è compresa tra 0,5 e 1,5.
4. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-3 in cui la temperatura di reazione è compresa tra 50°C e 280°C, preferibilmente tra 100°C e 200°C, ancor più preferibilmente tra 100°C e 160°C.

Milano, 13 FEB. 2001

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

